### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



## ! COLOR SINGLES & COLOR CO

(43) Date de la publication internationale 3 juin 2004 (03.06.2004)

### **PCT**

## (10) Numéro de publication internationale WO 2004/046029 A3

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: **C01B 21/04**, B01J 8/02, C01B 3/34, 3/38, 3/50, 13/02
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/050109

(22) Date de dépôt international:

29 octobre 2003 (29.10.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

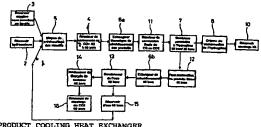
- (30) Données relatives à la priorité: 13 novembre 2002 (13.11.2002) 02/14187
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): NGHY [FR/FR]; 54, rue Gustave Eiffel, F-81000 ALBI (FR).

- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): GROUSET, Didier [FR/FR]; 2, côte de l'Abattoir, F-81000 ALBI (FR). MARTY, Philippe [FR/FR]; 23, rue Saint Loup, F-81000 ALBI (FR). HOGUET, Jean-Christophe [FR/FR]; La Courtade Basse, F-81600 Rivières (FR).
- (74) Mandataire: GRYNWALD, Albert; Cabinet Grynwald, 127 rue du Faubourg Poissonnière, F-75009 Paris (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ENRICHMENT OF OXYGEN FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN FROM HYDROCARBONS WITH CO2 CAPTURE

(54) Titre: PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURES



- PRODUCT COOLING HEAT EXCHANGER
- REACTOR FOR FINAL CONVERSION FROM CO INTO CO2 PERMEABLE MEMBRANE WITH HYDROGEN 60 BARS / 20 BARS

- PERMEABLE MEMBEANE WITH HYDROGEN 60 BARS HYDROGEN COMPRESSION MEMBER
  12 STORAGE TANK
  CARBON DIOXIDE CONDENSER 60 BARS
  WATER CONDENSER 60 BARS
  COOLING EXCHANGER 60 BARS
  POST COMBUSTION OF FINAL PRODUCTS 60 BARS
- CO2 STORAGE CONTAINER 60 BARS WATER TANK 60 BARS LIQUID OR PRESSURISED OXYGEN TANK HYDROCARBON TANK
- MEANS OF PRE-HEATING REAGENTS REACTOR FOR CONVERSION TO CO+ H2 AT 60 BARS

(57) Abstract: The invention relates to a device (1) which is used to produce hydrogen from a hydrocarbon, obtaining high energy efficiency and generating low levels of carbon dioxide and pollutants. The inventive device (1) comprises (a) a conversion reactor (4) which is used to convert the aforementioned hydrocarbons using water vapour. According to the invention, pure or almost pure oxygen is fed into the reactor (4) in order to oxidise one part of the hydrocarbons and to provide the heat necessary to convert virtually all of the other part of the hydrocarbons into hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide. The device (1) also comprises: (b) means (5) of pre-heating the hydrocarbons, the oxygen flow and the water to be vaporised; (c) at least one heat exchanger (6) which is used to cool the conversion products in order to recover a fraction of the thermal energy of said conversion products; and (d) hydrogen-enrichment equipment. The above-mentioned reactor (4), the pre-heating means (5), the heat exchanger (6) and the enrichment equipment all operate at high pressures, e.g. above 30 bars.

(57) Abrégé: L'invention concerne un dispositif (1) pour produire de l'hydrogène à partir d'un hydrocarbure avec un bon rendement énergétique et en générant de faibles quantités de dioxyde de carbone et de polluants. Le dispositif (1) comprend - (a) un réacteur de conversion (4) desdits hydrocarbures par de la vapeur d'eau. Le réacteur (4) est

#### 

- SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

 relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

#### Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
- (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 1 juillet 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

alimenté en oxygène pur ou quasiment pur pour oxyder une partie des hydrocarbures et apporter la chaleur nécessaire pour convertir, en hydrogène, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone, la quasi intégralité de l'autre partie des hydrocarbures. Le dispositif (1) comprend en outre - (b) des moyens de préchauffage (5) desdits hydrocarbures, dudit flux d'oxygène et de l'eau à vaporiser, -(c) au moins un échangeur thermique (6) pour refroidir lesdits produits de conversion, pour récupérer une fraction de l'énergie thermique des produits de conversion, - (d) un équipement de valorisation de l'hydrogène, Le réacteur (4), les moyens de préchauffage (5), l'échangeur thermique (6) et l'équipement de valorisation fonctionnent à des pressions élevées, notamment supérieures à 30 bars.

PCT/Application No

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J8/02 C01B3/34 C01B21/04

C01B3/38

C01B3/50

C01B13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO1B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

WO 01/25141 A (BALLARD POWER SYSTEMS;	
SEDERQUIST RICHARD (US)) 12 April 2001 (2001-04-12) page 11, line 29 - page 19, line 30; figure	1,2,4-8, 11,12, 14-19
WO 02/47464 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 20 June 2002 (2002-06-20) page 4, paragraph 5 - page 7	1,2,8, 11,12,19
US 2001/045061 A1 (PLEDGER WILLIAM A ET AL) 29 November 2001 (2001-11-29) paragraph '0045! - paragraph '0051!; figure 6	1,11
_/	
	12 April 2001 (2001-04-12) page 11, line 29 - page 19, line 30; figure  WO 02/47464 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 20 June 2002 (2002-06-20) page 4, paragraph 5 - page 7  US 2001/045061 A1 (PLEDGER WILLIAM A ET AL) 29 November 2001 (2001-11-29) paragraph '0045! - paragraph '0051!; figure 6

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:      A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance      E' earlier document but published on or after the international filing date      L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)      C' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means      D' document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the international search report
17 May 2004  Name and mailing address of the ISA	25/05/2004 Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van der Poel, W

# INTERNATIONAL CEARCH REPORT

PCT/PN-3/50109

		PCT/F123/50109
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/034458 A1 (ROY SURAJIT ET AL) 21 March 2002 (2002-03-21) paragraph '0039! - paragraph '0044!; figure 1	1,4,8, 11,14,19
X	WO 02/085781 A (WUENNING JOACHIM A) 31 October 2002 (2002-10-31) claims; figures	1,11
X	EP 0 936 183 A (TOPSOE HALDOR AS) 18 August 1999 (1999-08-18) paragraph '0013!	1,11
A	EP 1 035 072 A (TOPSOE HALDOR AS) 13 September 2000 (2000-09-13) claims	10,21
A	US 1 960 886 A (WOODHOUSE JOHN C) 29 May 1934 (1934-05-29) figure	1,11
Α	US 6 264 820 B1 (BRACE CHRISTOPHER WILLIAM ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) column 2, line 59 - column 3, line 45	9,20
		·

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

info on patent family members

PCT/Fix-03/50109

	PCT/Fix-03/50109					
Patent document ited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
NO 0125141	Α	12-04-2001	US AU	6444179 B1 7765100 A	10-05-2001	
			AU	7765200 A	10-05-2001	
			WO	0125140 A1		
			WO	0125141 A1		
		•	CA	2352057 A1		
			CA	2384764 A1		
			EP	1144301 A1		
			EP	1222144 A	17-07-2002	
WO 0247464	Α	20-06-2002	AU AU	3102002 A 3264302 A	24-06-2002 24-06-2002	
			CA	2430822 A		
			EP	1349647 A		
			WO	0247804 A		
			WO	0247464 A		
			US	2002090328 A	<del>-</del>	
			US	2002090327 A		
 US 2001045061	A1	29-11-2001	 AU	4558001 A	24-09-2001	
03 2001043001	VI	29 11 2001	EP	1265697 A		
			ĴΡ	2003527279 T		
			WO	0168514 A		
 US 2002034458	A1	21-03-2002	US	6331283 B	1 18-12-2001	
			CA	2282948 A		
WO 02085781	Α	31-10-2002	DE	10119083 C		
			WO	02085781 A		
			EP	1379465 A	1 14-01-2004	
EP 0936183	Α	18-08-1999	DK	21698 A		
			CA	2262070 A		
			CN	1229122 A		
			EA	1722 B		
			EP	0936183 A		
			JP	11314901 A		
			US 	6143202 A		
EP 1035072	Α	13-09-2000	CA CN	2299940 A 1268481 A		
			EP	1035072 A	• •	
			JP	2000256001 A		
			NO	2000230001 A		
			US	6338833 B		
			ZA	200001107 A		
US 1960886	Α	29-05-1934	NON		هما والا الله الله الله الله الله الله الل	
	B1	24-07-2001-	 AU	744690 E	32 28-02-2002	
JJ 020 1020		2. 0, 2001	AU	7056898 A	_	
			CA	2288048 A		
			ΕP	0979134 A		
			WO	9848923 A	<b>1</b> 05−11−1998	
			JP	2001522303 7		
			Ul	2001322303 1		
			NO	995222 A 9803530 A	27-12-1999	

PCI Nationale No

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J8/02 C01B3/34 C01B21/04

C01B3/38

C01B3/50

C01B13/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 CO1B BO1J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01/25141 A (BALLARD POWER SYSTEMS; SEDERQUIST RICHARD (US)) 12 avril 2001 (2001-04-12) page 11, ligne 29 - page 19, ligne 30; figure	1,2,4-8, 11,12, 14-19
X	WO 02/47464 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 20 juin 2002 (2002-06-20) page 4, alinéa 5 - page 7	1,2,8,
X	US 2001/045061 A1 (PLEDGER WILLIAM A ET AL) 29 novembre 2001 (2001-11-29) alinéa '0045! - alinéa '0051!; figure 6	1,11
X	US 2002/034458 A1 (ROY SURAJIT ET AL) 21 mars 2002 (2002-03-21) alinéa '0039! - alinéa '0044!; figure 1	1,4,8, 11,14,19

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention  X' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  Y' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  &' document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  17 mai 2004	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  25/05/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van der Poel, W

## RAPPORT DE REFERCHE INTERNATIONALE

De Internationale N	0
POFR 03/5010	9

		PO-7-K 03	750109
C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie <sup>e</sup>	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages	pertinents	no. des revendications visées
Х	WO 02/085781 A (WUENNING JOACHIM A) 31 octobre 2002 (2002-10-31) revendications; figures		1,11
X	EP 0 936 183 A (TOPSOE HALDOR AS) 18 août 1999 (1999-08-18) alinéa '0013!		1,11
A	EP 1 035 072 A (TOPSOE HALDOR AS) 13 septembre 2000 (2000-09-13) revendications		10,21
A	US 1 960 886 A (WOODHOUSE JOHN C) 29 mai 1934 (1934-05-29) figure		1,11
<b>A</b> .	US 6 264 820 B1 (BRACE CHRISTOPHER WILLIAM ET AL) 24 juillet 2001 (2001-07-24) colonne 2, ligne 59 - colonne 3, ligne 45		9,20
<u>.</u> <u>.</u>			

1

## RAPPORT DE RESERVATIONALE

PC FR 03/50109

				PCFFR	03/50109
Document brevet cité u rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0125141	Α	12-04-2001	US	6444179 B1	03-09-2002
			AU	7765100 A	10-05-2001
			AU	7765200 A	10-05-2001
			WO	0125140 A1	12-04-2001
			WO	0125141 A1	12-04-2001
			CA	2352057 A1	12-04-2001
			CA	2384764 A1	
			EP		12-04-2001
				1144301 A1	17-10-2001
			EP 	1222144 A1 	17 <b>-</b> 07-2002
WO 0247464	Α	20-06-2002	AU	3102002 A	24-06-2002
			AU	3264302 A	24-06-2002
			CA	2430822 A1	20-06-2002
			EP	1349647 A1	08-10-2003
			WO	0247804 A1	20-06-2002
			MO	0247464 A2	20-06-2002
			US	2002090328 A1	11-07-2002
			US	2002090327 A1	11-07-2002
US 2001045061	A1	29-11-2001	AU	4558001 A	24-09-2001
			EP	1265697 A2	18-12-2002
			JP	2003527279 T	16-09-2003
			WO	0168514 A2	20-09-2001
US 2002034458	A1	21-03-2002	US	6331283 B1	18-12-2001
			CA	2282948 A1	16-03-2000
WO 02085781	Α	31-10-2002	DE	10119083 C1	28-11-2002
			WO	02085781 A1	31-10-2002
			EP	1379465 A1	14-01-2004
EP 0936183	Α	18-08-1999	DK	21698 A	19-06-1999
			CA	2262070 A1	17-08-1999
			CN	1229122 A	22-09-1999
			ΕA	1722 B1	27-08-2001
			ĒΡ	0936183 A2	18-08-1999
			ĴΡ	11314901 A	16-11-1999
			ÜS	6143202 A	07-11-2000
EP 1035072	<u></u>	13-09-2000	CA	2299940 A1	05-09-2000
10000/L	^	10 03 2000	CN	1268481 A ,B	04-10-2000
			EP	1035072 A1	
					13-09-2000
			JP	2000256001 A	19-09-2000
			NO	20001114 A	06-09-2000
			US	6338833 B1	15-01-2002
			_ZA	200001107 A	06-09-2000
US 1960886	Α	29-05-1934	AUCI	UN	
US_6264820	B1	24-07-2001	AU	744690 B2	28-02-2002
			AU	7056898 A	24-11-1998
			CA	2288048 A1	05-11-1998
			EP	0979134 A1	16-02-2000
			WO	9848923 A1	05-11-1998
			W.		
			JP	2001522303 T	13-11-2001